

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153559

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
H01B 13/00  
// H01B 12/02

(21)Application number : 01-292254

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.11.1989

(72)Inventor : MATSUYAMA CHIAKI  
YOSHIKAWA KOZO

## (54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the high-density oxide superconducting material having a high critical current density by forming the raw powder for an oxide superconductor having a monolayer and sintering the formed body while specifying the temp., compressive stress and oxygen content in the atmosphere.

CONSTITUTION: The raw powder for an oxide superconductor (shown by the formula) having a monolayer is compacted into a bulk or a sheet, or the raw powder is packed into a sheath and then applied with a cold working such as drawing. Uniaxial compressive stress at 50kg/cm<sup>2</sup> is exerted on the formed material at a temp. ranging from directly below the m.p. of the superconducting monolayer to 30° C, and the formed material is sintered in the atmosphere contg. ≤20% oxygen. When the sintered material is cooled, the uniaxial compressive stress is reduced to obtain a final sintered body having ≥99% compactness of the theoretical density. An oxide superconducting material having a high critical current density is obtained in this way.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

訂正有り  
⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-153559

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 35/00  
H 01 B 13/00  
// H 01 B 12/02

識別記号

ZAA  
HCU Z  
ZAA

庁内整理番号

8924-4G  
7244-5G  
8936-5G

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導材料の製造方法

⑯ 特 願 平1-292254

⑰ 出 願 平1(1989)11月13日

⑱ 発 明 者 松 山 千 秋 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

⑲ 発 明 者 吉 川 孝 三 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 単一相を有する酸化物超電導体の粉末を原料としてあらかじめバルク状又はシート状に圧密成形を施したものあるいはシース材に前記超電導単一相粉末を充填したのち線引き等の冷間加工を施したものに對して、最終的には超電導単一相の融点直下30℃以内の温度領域で50kg/cm<sup>2</sup>以上の一軸圧縮応力を加え、酸素の濃度20%以下の雰囲気中で焼結し、降溫時には一軸圧縮応力を低下させて理論密度の99%以上の圧密度を有する最終焼結体を得ることを特徴とする酸化物超電導材料の製造方法

(2) 単一相を有する酸化物超電導体の前駆体の粉末を原料として使用することを特徴とする請求項1記載の酸化物超電導材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は超電導製品(超電導線材、磁気シールド材等)に利用される酸化物超電導材料の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

酸化物超電導体を具備するバルク状、シート状あるいは超電導線を製造する従来の方法としては、酸化物超電導体又は酸化物超電導体の前駆体を予めバルク状あるいはシート状に圧密形成したもの、又は金属質に充填し、充填後にダイスなどを用いて金属管を引抜加工して所望の直径の線材を得、さらにこの線材にコールドプレスを施したものに熱処理を施して、バルク材又はシート材あるいは線材内部の圧粉成形体の元素を固相反応させて超電導成形体を得る方法が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

前記従来の方法においては、最終的な成形工程と熱処理工程が別々な工程となっており、酸化物超電導材料の実用化のために最も重要な臨界電流

密度の向上に不可欠な、酸化物超電導材料の緻密化、結晶粒界の結合力向上、結晶の配向性向上が不十分となる問題点がある。超電導材料の緻密化を向上させるためには圧密加工を大きくする必要があるが、クラックの発生や線材の断線の不具合が生ずる。一方、クラック等の発生しない圧密施行範囲では圧密度は理論密度の90%程度が最大となっている。また結晶の配向性も不十分である。

従って圧密度が十分でない圧粉成形体に熱処理を施して焼結することになるので、得られた超電導成形体においては、各元素の固相反応が十分にはなされない傾向にあり、優れた臨界電流特性が得られないという問題がある。

本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、焼結密度、結晶の配向性が極めて高く、結晶粒界の結合性も大きく、優れた臨界電流密度を発揮する酸化物超電導成形体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る酸化物超電導材料の製造方法は、

シース材との熱収縮率の差に基づくクラックの発生が防止でき、このことも臨界電流密度の高い酸化物超電導成形体を得られる。

また酸化物超電導材料を構成する結晶粒子は第1図に示すように結晶の空間格子の基本ベクトルをa, b, cとするときC軸方向には直角な層状構造を有しており、またC軸方向に直角な方向に扁平な形状を有している。このような結晶粒子の集合体を本発明により圧密焼結する場合の一軸圧縮応力の作用には次の効果が有る。すなわち、一軸圧縮応力を付加することにより扁平な結晶粒子が積み重なる状態へ結晶粒子を再配置させる作用が働き、配向性及び緻密化が促進される。

#### 【実施例】

##### 実施例1

試料組成  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{0.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{1.0}\text{O}_y$  を、大気条件下で810℃において12時間仮焼した後、粉碎、混合し、1Ton/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密成形した。この圧密成形体を窒素ガス通気条件下で842℃において60時間一次焼成

単一相を有する酸化物超電導体又は酸化物超電導体の前駆体を、バルク状あるいはシート状に予め圧密したもの、あるいは単一相を有する酸化物超電導体又はその前駆体をシース材に充填して冷間加工を施したものに、一軸圧縮応力を加えた状態で高温加熱焼結し、降溫時には一軸圧縮応力を低下させることにより、結晶の配向性を著しく向上させ、理論密度の99%以上の圧密度の最終成形体を得ることを特徴とする。

#### 【作用】

一軸圧縮応力を加えた状態で、酸化物超電導体の融点直下の温度領域で加熱焼結を行うため、酸化物超電導体の塑性変形が容易となり圧密度が大幅に向上でき理論密度の99%以上の最終焼結体を得ることができる。また、圧密度が99%以上となるので固相反応を十分に行わしめることができ、得られた酸化物超電導成形体の臨界電流密度が向上する。更に降溫時には一軸圧縮応力を低下させるため、酸化物超電導成形体の熱収縮率と一軸圧縮応力を加えるためのブランジャーあるいは

し、窒素ガスの通気を停止した状態で室温まで降溫させた。続いてこの焼成物を再度粉碎、混合し、1Ton/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密成形し、窒素ガス通気条件下で844℃において100時間二次焼成した後、窒素ガスの通気を停止した状態で室温まで降溫した。

上記焼結体を空気中で、一軸圧縮応力300kg/cm<sup>2</sup>を加えながら、822℃において2時間焼結し、降溫時には一軸圧縮応力を開放し、最終焼結成形体を製造した。

この製造方法によって得られた上記組成の酸化物超電導体の超電導特性は次の通りであった。

- (I) 臨界温度 106K
- (II) 臨界電流密度 約 10000A/cm<sup>2</sup> (77K)
- (III) 密度 (理論密度) 6.5 g/cm<sup>3</sup>

##### 実施例2

実施例1の酸化物超電導体の製造工程において以下の工程の焼成条件を変化させて酸化物超電導体の製造を行った。すなわち、二次焼成した焼結体に対して、空気中で一軸圧縮応力300kg/cm<sup>2</sup>

を加えながら、822℃において2時間焼結し、降温時には一軸圧縮応力を加えたままとした。この製造方法によって得られた酸化物超電導体の超電導特性は次の通りであった。

(I) 臨界温度 106 K

(II) 臨界電流密度 約 100 A/cm<sup>2</sup> (77 K)

実施例2の臨界電流密度の値が実施例1の臨界電流密度の値より小さい原因は、高温で焼結された酸化物超電導体は降温時に収縮するが、一軸圧縮応力を加えるブランジャーとの収縮率の差と加圧による酸化物超電導体の収縮率を拘束する力働き、降温時にマイクロクラックが発生したことによる。従って降温時には一軸圧縮応力を開放もしくは低減する必要がある。

#### 実施例3

実施例1の酸化物超電導体の製造工程において、以下の工程の焼成条件を変化させて酸化物超電導体の製造を行った。すなわち、二次焼成した焼結体に対して、空气中で一軸圧縮応力300 kg/cm<sup>2</sup>を加えながら、810℃において2時間焼結し、

等の超電導特性を得るためには、一軸圧縮応力を50 kg/cm<sup>2</sup>まで低下させることが可能である。

#### 実施例4

実施例1の酸化物超電導体の製造工程において以下の工程の焼成条件を変化させて酸化物超電導体の製造を行った。すなわち、二次焼成した焼結体に対して、酸素濃度30～100%の雰囲気中の一軸圧縮応力300 kg/cm<sup>2</sup>を加えながら、822℃において2時間焼結し、降温時には一軸圧縮応力を開放した。この製造方法によって得られた酸化物超電導体の超電導特性は次の通りであった。

(I) 臨界電流密度 約 300 A/cm<sup>2</sup> (77 K)

以上の結果から、一軸圧縮応力を加えながら加熱焼結して酸化物超電導体を製造する場合の雰囲気は、

一軸圧縮応力を加えた状態では、圧縮焼結されている酸化物超電導体は雰囲気中の酸素ガスとはほとんど接触していないことを考慮すると、空气中の酸素濃度20%以下にとどめる必要がある。

降温時には一軸圧縮応力を開放して最終焼結成形体を製造した。

この製造方法によって得られた酸化物超電導体の超電導特性は次の通りであった。

(I) 臨界温度 106 K

(II) 臨界電流密度 約 800 A/cm<sup>2</sup> (77 K)

実施例3の臨界電流密度の値が実施例1の値より小さい原因は、焼結温度が低い場合には、一軸圧縮応力に対して酸化物超電導体が緻密化、配向性向上等を成せるのに十分な塑性変形特性を有するに至っていないことによる。

以上、実施例1及び実施例3の結果から、本発明に用いた酸化物超電導体の融点が約850℃であることから判断して、融点直下30℃以内の温度領域にて一軸圧縮応力を加えながら焼成して最終酸化物超電導成形体を製造する必要がある。

また一軸圧縮応力の値については、融点直下30℃以内の温度領域では緻密化、配向性向上などを成せるのに十分な塑性変形特性を有しているため、焼成時間を長くする場合には実施例1と同

#### 【発明の効果】

本発明は前述のように構成されているので以下に記載する効果を奏する。

(1) 一軸圧縮応力を加えながら融点直下30℃以内の温度領域で最終的酸化物超電導体を焼結することにより、理論密度100%が達成され、かつ結晶粒子の配向性が向上し臨界電流密度を向上することができる。

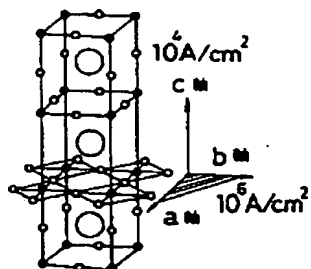
(2) (1)の焼成時の雰囲気中の酸素濃度を20%以下にとどめることにより、臨界電流密度を向上することができる。

(3) (1)の焼成する工程において降温時に一軸圧縮応力を低下させることにより臨界電流密度を向上することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は酸化物超電導材料を構成する結晶粒子の構造を示す図である。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 1 図